

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-098915

(43)Date of publication of application : 11.04.1990

(51)Int.Cl.

H01G 9/02

(21)Application number : 63-250803

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 06.10.1988

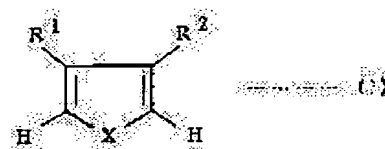
(72)Inventor : NAITO KAZUMI

## (54) SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a solid electrolytic capacitor whose  $\tan \delta$  value in a high frequency is small and whose performance is good by a method wherein a conductive high-polymer compound obtained after a high polymer compound obtained by polymerizing a specific monomer has been doped with a dopant is used as a solid electrolyte.

CONSTITUTION: A conductive high-polymer compound obtained after a high-polymer compound obtained by polymerizing at least two or more kinds of monomers expressed in Formula I has been doped with a dopant is used as a solid electrolyte. In Formula I, R1 and R2 represent an alkyl group, an alkoxy group or H, X represents O, S or NR3, where R3 represents the alkyl group or H. As representative examples of such monomers, thiophene, pyrrole, furan, N-methylpyrrole and the like can be enumerated. Thereby, it is possible to obtain a solid electrolytic capacitor whose  $\tan \delta$  value in a high frequency is small.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開  
⑪ 公開特許公報(A) 平2-98915

⑫ Int.Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)4月11日  
H 01 G 9/02 3 3 1 7924-5E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 固体電解コンデンサ

⑮ 特 願 昭63-250803

⑯ 出 願 昭63(1988)10月6日

⑰ 発 明 者 内 藤 一 美 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑱ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

⑲ 代 理 人 弁理士 寺 田 賢

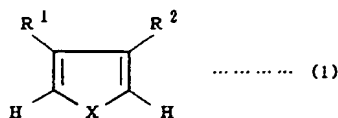
明 細 書

1. 発明の名称

固体電解コンデンサ

2. 特許請求の範囲

一般式(1)で表わされる少なくとも二種以上のモノマーを重合して得られる高分子化合物にドーパントをドーピングして得られる電導性高分子化合物を固体電解質とすることを特徴とする固体電解コンデンサ。



$\left\{ \begin{array}{l} \text{R}^1, \text{R}^2 \text{ はアルキル基、アルコキシ基または H} \\ \text{X は O, S または } \text{NR}^3, \text{R}^3 \text{ はアルキル基または H} \end{array} \right\}$

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、高周波性能の良好な固体電解コンデンサに関する。

[従来の技術]

固体電解コンデンサは陽極酸化皮膜を有するアルミニウム、タンタル、ニオブ等の非作用金属に固体電解質を付着した構造を有している。従来、この種の固体電解コンデンサの固体電解質には、主に硝酸マンガン熱分解により形成される二酸化マンガンが用いられている。しかし、この熱分解の際に必要な高熱と発生する $\text{NO}_2$ ガスの酸化作用等によって誘電体であるアルミニウム、タンタルなどの金属酸化皮膜の損傷があり、そのため耐電圧は低下し、もれ電流が大きくなり、誘電特性を劣化させる等大きな欠点がある。また再化成という工程も数回必要になる。

これらの欠点を補うために高熱を付加せずに固体電解質層を形成する方法、つまり、高電導性の有機半導体材料を固体電解質とする方法が試みら

れている。その例としては、特開昭52-79255号公報に記載されている 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯塩を含む電導性高重合体組成物を固体電解質として含む固体電解コンデンサ、特開昭58-17609号公報に記載されている N・n-プロピルイソキノリンと 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンからなる錯塩を固体電解質とする固体電解コンデンサが知られている。

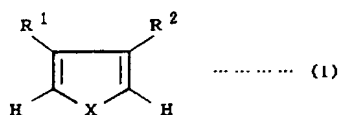
[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、これらのTCNQ錯塩化合物は、電導度が $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と低いために高周波での  $\tan \delta$  値が大きいう点がある。

[課題を解決するための手段]

本発明の目的は前述したような高周波での  $\tan \delta$  値が小さい固体電解コンデンサを提供するものである。

即ち、本発明は、一般式(1)で表わされるモノマーを少なくとも二種以上使用して重合し得られる高分子化合物にドーパントをドーブして得られる電導性高分子化合物を固体電解質とすることを



$\left\{ \begin{array}{l} \text{R}^1, \text{R}^2 \text{ はアルキル基、アルコキシ基または H} \\ \text{X は O, S または } \text{NR}^3, \text{R}^3 \text{ はアルキル基または H} \end{array} \right\}$

代表例として、チオフェン、ピロール、フラン、N-メチルピロール等が挙げられる。これらのモノマーを2種以上使用して得られる高分子化合物の重合方法として、例えば、電解重合、化学重合等が挙げられる。電解重合においては、前述したモノマーを2種以上溶解した適当な電解液に、化成された弁作用金属を浸漬し、別に用意した陰極とで電解反応を行うことによって、弁作用金属表面に高分子化合物が析出する。この場合、電解液

特徴とする固体電解コンデンサである。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明による固体電解コンデンサの陽極として用いられる弁作用金属としては例えば、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタンおよびこれらを基質とする合金等、弁作用を有する金属がいずれも使用できる。

弁作用金属の表面に設ける誘電体酸化皮膜層は、弁作用金属表面部分に設けられた弁作用金属自体の酸化物層であってもよく、あるいは、弁作用金属の表面上に設けられた他の誘電体酸化物の層であってもよいが、特に弁作用金属自体の酸化物からなる層であることが好ましい。いずれの場合にも酸化物層を設ける方法としては、電解液を用いた陽極化成法など従来公知の方法を用いることができる。

本発明で用いられるモノマーは、一般式(1)の構造を有するものである。

中の電解質イオンがドーパントとなるため重合と同時に電導性高分子化合物となる。一方、化学重合においては、前述したモノマーを2種以上入ったモノマーバルク液または適当な溶液で希釈したモノマー溶液に、塩化鉄、過硫酸アンモニウム等公知の酸化剤を加え、さらに化成された弁作用金属を浸漬し反応することによって、弁作用金属表面に高分子化合物が析出する。この場合も、使用した酸化剤の一部がドーパントとなるため重合と同時に電導性高分子化合物となる。前述した重合方法は1例であるので、これ以外の方法を用いて重合してもさしつかえない。

また、前述した高分子化合物に、さらに  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$  等の電子受容体を化学的方法を用いてドーブするか、あるいは  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  等のアニオンを電気化学的方法を用いてドーブしてもよい。

本発明に用いる固体電解質は電導度が  $10 \sim 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  オーダーのものが得られ、電導度が高い

特開平2-98915(3)

程、作製した固体電解コンデンサの高周波での  $\tan \delta$  値が低く良好なものとなる。

本発明の固体電解コンデンサは、上述した固体電解質層の上にカーボンペーストまたはノボニールペースト等で陰極層を取り出し、さらに樹脂、ケース等、従来公知の方法で封口して製品とされる。

以下実施例、比較例を示して説明する。

実施例 1～3

りん酸とりん酸アンモニウム水溶液中で化成処理して、表面に誘電体皮膜層を形成したアルミニウムエッチング箔（以下化成箔と呼ぶ）（ $10 \mu F/cm^2$ ）の小片  $1cm \times 1cm$  を80枚用意し、各実施例にそれぞれ20枚ずつ使用した。表1に記載したモノマーを溶解した  $0.1M Bu_4NBF_4 - CH_3CN$  溶液中に前述した小片を浸漬し電解重合を行った。約2時間後、化成箔上に形成された導電性高分子化合物を水で充分洗浄した後、乾燥した。形成された固体電解質の電導度はおおよそ  $10 \sim 200 S \cdot cm^{-1}$  であった。なお、作製された電

導性高分子化合物をデドープした後、質量分析を行い高分子化合物中に占める各モノマー成分の量を求め、表1に列記した。

表 1

	使用モノマー	高分子化合物の組成
実施例1	ビロール0.01mol/l チオフェン0.01mol/l	ビロール成分約70% チオフェン成分約30%
実施例2	チオフェン0.01mol/l フラン0.01mol/l	チオフェン成分約40% フラン成分約60%
実施例3	フラン0.01mol/l ビロール0.01mol/l	フラン成分約60% ビロール成分約40%

次に、固体電解質層を形成した化成箔を銀ペースト浴に浸漬し、導電体層を形成した後、樹脂封口して固体電解コンデンサを形成した。

比較例 1

実施例1と同様な化成箔の小片  $1cm \times 1cm$  を、別に用意したイソキノリン-TCNQ錯塩を、銀メッキしたニッケルケース（長さ  $1.2cm$  高さ

$1.5cm$ 、幅  $0.2cm$ ）に入れてメルトさせた液の中に入れ、すぐに冷却固化させた。そしてケースの上部を樹脂封口し、固体電解質としてTCNQ塩を使用した固体電解コンデンサを作製した。なお、この時の固体電解質の電導度は  $0.1 S \cdot cm^{-1}$  であった。

以上作製した固体電解コンデンサの性能を表2に示した。

表 2

	容量 <sup>#1)</sup> $\mu F$	$\tan \delta$ <sup>#1)</sup> %	$\tan \delta$ <sup>#2)</sup> %
実施例1	8.5	0.6	2.3
実施例2	8.6	0.6	2.4
実施例3	8.5	0.6	2.4
比較例1	8.8	0.8	9.7

#1) 120Hz での値

#2) 10kHz での値

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明の固体電解コンデンサは、前述の一般式(1)で表わされるモノマーを少なくとも二種以上使用して重合した高分子化合物にドーパントをドーピングして得られた導電性高分子化合物を固体電解質としているので、高周波での  $\tan \delta$  値が小さく性能の良好な固体電解コンデンサである。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 寺田 寛